

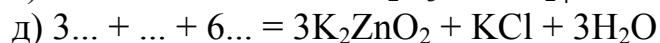
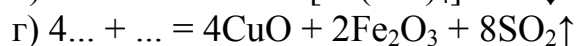
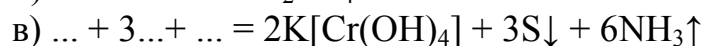
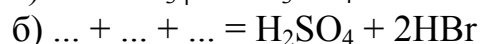
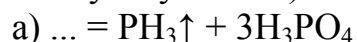
ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ
ПО ХИМИИ 2015–2016 уч. г.
МУНИЦИПАЛЬНЫЙ ЭТАП
11 класс

Решения и критерии оценивания

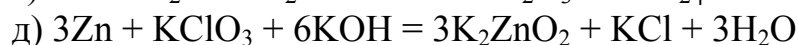
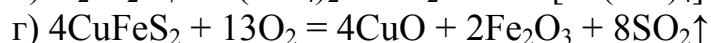
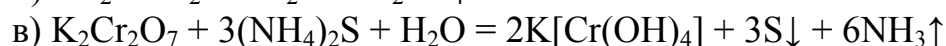
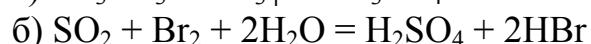
В итоговую оценку из 6 задач засчитываются 5 решений, за которые участник набрал наибольшие баллы, то есть одна из задач с наименьшим баллом не учитывается.

1. Справа налево

Восстановите левую часть каждого химического уравнения (некоторые коэффициенты уже указаны):



Ответ.



За каждое уравнение – по 2 балла.

Всего за задачу – 10 баллов

2. Три соли

Смесь трёх солей **А**, **В**, **С** общей массой 59,6 г, образованных одним металлом, прокалили до постоянной массы. При этом выделился газ, при взаимодействии которого с избытком водорода образовалась вода массой 14,4 г. Продукты прокаливания растворили в воде. Полученный раствор обработали нитратом серебра. Выпал белый осадок массой 57,4 г и образовалась растворимая соль **А**. Известно, что соли этого металла окрашивают пламя в фиолетовый цвет. Соли **А** и **В** используют в пиротехнике, а смесь солей **А** и **С** используют в качестве минерального удобрения.

1. Определите формулы солей **А**, **В**, **С**. Дайте по два названия каждой соли.
2. Напишите уравнения реакций.
3. Рассчитайте количество вещества и массу соли **С** в исходной смеси.
4. Кем впервые была получена соль **В**?

Ответ.

Газообразный продукт прокаливания – кислород, так как с водородом он даёт воду. Значит, в состав солей входили такие, которые разлагаются с выделением кислорода. Так как раствор продукта прокаливания даёт осадок с нитратом серебра, то в составе продукта был хлорид-ион и металл. Окрашивание пламени в фиолетовый цвет характерно для солей калия.

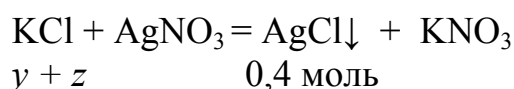
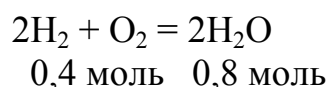
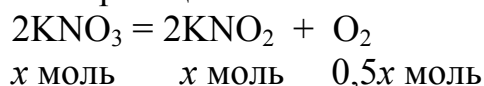
Этими солями могут быть: нитрат калия и хлорат калия, они используются в пиротехнике. Фосфат и сульфат не подходят, так как они не разлагаются с выделением кислорода. Соль С, вероятно, хлорид калия, которая в смеси с нитратом калия применяется как удобрение.

Соль А – KNO_3 , нитрат калия, калийная селитра.

Соль В – KClO_3 , хлорат калия, бертолетова соль. Впервые получена Клодом Бертолле.

Соль С – KCl , хлорид калия, сильвинит.

Уравнения реакций:



$$v(\text{H}_2\text{O}) = 14,4 / 18 = 0,8 \text{ моль}$$

$$v(\text{O}_2) = 0,4 \text{ моль}$$

$$v(\text{AgCl}) = 57,4 / 143,5 = 0,4 \text{ моль}$$

Составим систему из трёх уравнений с тремя неизвестными:

$$0,5x + 1,5y = 0,4 \quad (v(\text{O}_2))$$

$$y + z = 0,4 \quad (v(\text{KCl}))$$

$$101x + 122,5y + 74,5z = 59,6$$

$$x = 0,2 \text{ моль}, \quad y = 0,2 \text{ моль}, \quad z = 0,2 \text{ моль}$$

Соль С – хлорид калия: $v(\text{KCl}) = 0,2$ моль, $m(\text{KCl}) = 0,2 \cdot 74,5 = 14,9$ г.

Система оценивания.

формула и названия солей

по 1 баллу (всего 3 балла)

уравнения реакций

по 1 баллу (всего 4 балла)

расчёты

2 балла

имя учёного

1 балл

Всего за задачу – 10 баллов.

3. Экспресс-анализ ртути

В настоящее время получили широкое распространение экспресс-методы определения загрязнителей в окружающей среде (воздухе, воде, почве), продуктах питания и т. д. Для определения опасного токсичного вещества – ртути используют следующую методику. Фильтровальную бумагу пропитывают раствором сульфата меди(II). После высушивания бумаги её опрыскивают раствором иодида калия. Бумага окрашивается в бурый цвет. Для обесцвечивания бумаги её помещают в раствор сульфита натрия. Затем бумагу промывают, высушивают и используют для определения содержания соединений ртути Hg^{2+} в растворах. Анализируемый раствор наносят на индикаторную бумагу, и, если в нём содержатся соли ртути, то бумага окрашивается в различные оттенки красного цвета, в зависимости от концентрации ртути. Окраску индикаторной бумаге придаёт соединение $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$.

1. Запишите уравнения реакций, протекающих при изготовлении индикаторной бумаги на соли ртути.
2. Какая реакция протекает при действии на индикаторную бумагу ионов ртути Hg^{2+} ? Запишите уравнение реакции.
3. Назовите окрашенное соединение и определите степени окисления металлов в нём.

Ответ.

Уравнения реакций:

- | | |
|---|------------------------|
| 1. $2\text{CuSO}_4 + 4\text{KI} = 2\text{CuI}\downarrow + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2$ | 2 балла |
| $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$ | 2 балла |
| 2. $4\text{CuI} + \text{Hg}^{2+} = \text{Cu}_2[\text{HgI}_4] + 2\text{Cu}^+$ | 4 балла |
| 3. $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$ – тетраиодомеркурат меди(I)
степени окисления Cu^{+1} , Hg^{+2} | 1 балл
по 0,5 балла |

Всего за задачу – 10 баллов.

4. Изомерные углеводороды

В последнее десятилетие значительно возрос интерес к производным углеводорода состава $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$, выделенным из различных видов сосны, ели, эвкалиптов, лиственницы и других растений. Эти соединения обладают разнообразной биологической активностью.

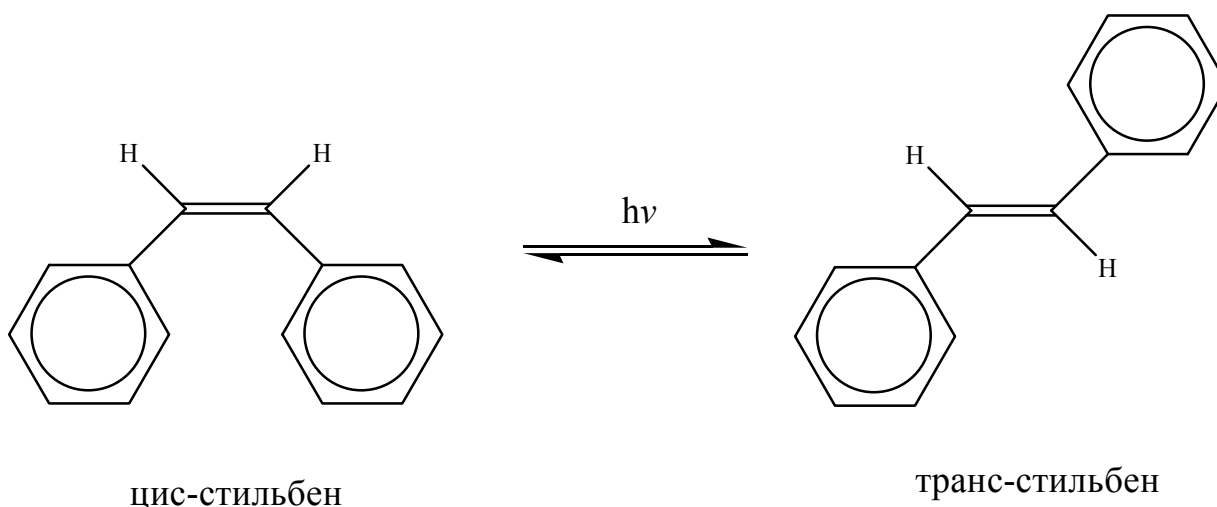
Этот углеводород существует в виде двух изомеров – **A** и **B**. Изомер **A** представляет собой светло-жёлтые кристаллы с температурой плавления 124°C . Изомер **B** при обычных условиях – маслообразная жидкость с температурой плавления 6°C . При освещении изомеры **A** и **B** способны переходить друг в друга. Изомер **B** менее устойчив. Один моль каждого изомера может присоединить по 1 моль брома, а при гидрировании в относительно мягких условиях – по 1 моль водорода. При окислении в жёстких условиях оба изомера подвергаются деструкции, в результате чего образуется только одно органическое соединение – бензойная кислота.

1. Определите структурные формулы изомеров **A** и **B**.
2. Составьте схему реакции фотоизомеризации, иллюстрирующую взаимное превращение изомеров **A** и **B** под действием света. Предложите объяснение различной устойчивости изомеров **A** и **B**.
3. Напишите уравнения реакций взаимодействия $C_{14}H_{12}$ с бромом и с водородом, а также уравнение реакции его окисления. Укажите условия протекания и назовите продукты этих реакций, используя правила номенклатуры IUPAC.

Ответ.

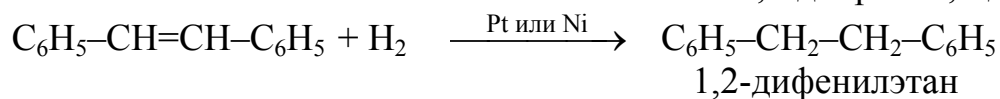
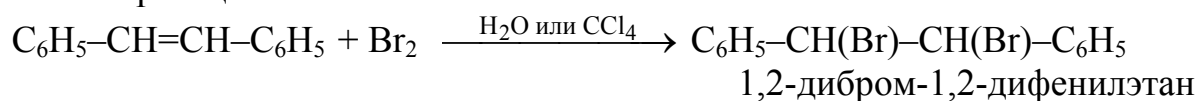
Ненасыщенный характер соединения $C_{14}H_{12}$ очевиден, однако реакции присоединения (бromирование и гидрирование), описанные в условии задачи, свидетельствуют о том, что в искомом соединении имеется только одна двойная связь. При окислении $C_{14}H_{12}$ образуется только одно органическое соединение – бензойная кислота. Следовательно, искомое соединение содержит два бензольных кольца, соединённых фрагментом с двойной связью. Из этого следует, что $C_{14}H_{12}$ – это 1,2-дифенилэтилен (стильбен) – $C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$.

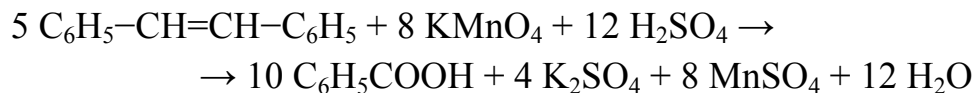
Наличие двойной связи в этом соединении определяет *цис-транс*-изомерию стильбена. У него существуют два геометрических изомера (**A** и **B**), которые под действием освещения способны переходить друг в друга.



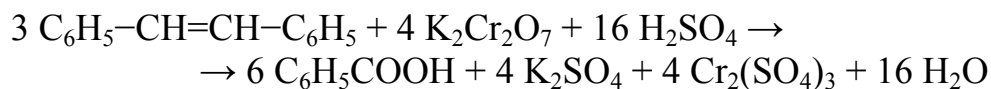
Цис-изомер 1,2-дифенилэтилена (*цис*-стильбен) является менее устойчивым из-за пространственных затруднений, вызванных близостью фенильных групп.

3. Уравнения реакций:





или



Система оценивания.

определение структурной формулы $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$	2 балла
правильное определение A и B и схема фотохимической реакции	1 балл
объяснение различной устойчивости и свойств <i>цис</i> - и <i>транс</i> -стильбена	1 балл
уравнения реакций бромирования, гидрирования и окисления и правильные названия продуктов реакций	
(по одному баллу за уравнение реакции)	6 баллов
(по 1 баллу за каждое уравнение и за каждое название)	

Всего за задачу – 10 баллов.

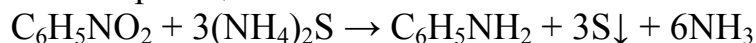
5. Синтез и анализ анилина

В лаборатории синтезировали анилин из нитробензола, используя реакцию Зинина. Продукт синтеза отогнали из реакционной смеси с паром. Оказалось, что отогнанный с паром анилин загрязнен не вступившим в реакцию нитробензолом. Для анализа «сырого» продукта синтеза взяли пробу (1/25 часть по объёму) полученного продукта и сожгли. Газообразные продукты реакции горения пропустили через избыток водного раствора едкого натра. Объём непоглощенного при этом газа составил 0,448 л (н. у.). Такую же пробу «сырого» продукта обработали 25 мл раствора серной кислоты ($\rho = 1,14$ г/мл; $\omega = 20\%$), при этом выпало 6,88 г осадка.

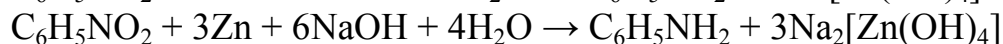
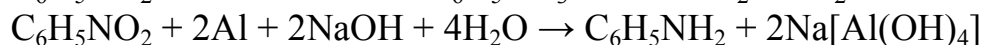
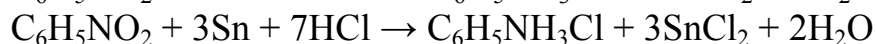
1. Напишите уравнения реакции восстановления нитробензола сульфидом аммония (реакция Зинина).
2. Перечислите другие восстановители, которые могут быть использованы для получения анилина из нитробензола? Приведите два уравнения реакций нитробензола с восстановителями по Вашему выбору и укажите условия их осуществления.
3. Вычислите массу чистого анилина, полученного в данном синтезе.
4. Какова массовая доля примеси нитробензола в «сыром» продукте этого синтеза.
5. Предложите способ очистки анилина от примеси нитробензола.

Ответ.

1. Уравнение реакции Зинина:

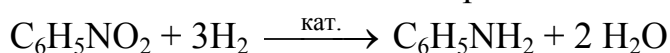


2. В лабораторных условиях для восстановления нитробензола можно использовать: железо, цинк или олово в присутствии соляной кислоты; алюминий или цинк в растворе щёлочи:



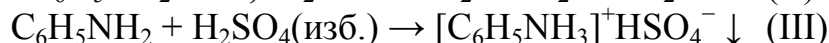
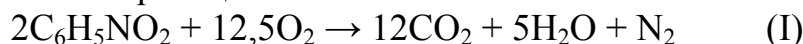
В этих реакциях реальным восстановителем является атомарный водород в момент выделения.

В промышленности восстановление нитробензола осуществляют водородом при 250–350 °С на никелевом или медном катализаторе.



3. Вычисление массы чистого анилина, полученного в данном синтезе.

а) Уравнения реакций:



б) Из газообразных продуктов реакций горения (I, II) только азот не поглощается щелочью.

$$v(\text{N}_2)_{\text{I,II}} = \frac{0,448}{22,4} = 0,02 \text{ моль}$$

в) Допустим, что $v(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) = x$ моль, $v(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = y$ моль, тогда

$$v(\text{N}_2)_{\text{I}} = 0,5x \text{ моль}, \quad v(\text{N}_2)_{\text{II}} = 0,5y \text{ моль}$$

$$0,5x + 0,5y = 0,02 \quad | \times 2$$

$$x + y = 0,04$$

Следовательно, суммарное количество вещества нитробензола и анилина во взятой для анализа порции вещества равно 0,04 моль.

г) В продукте синтеза только анилин взаимодействует с серной кислотой (III).

Для справки: анилин образует соли с сильными кислотами, например с соляной и серной. При этом хлорид фениламмония растворяется в воде, а гидросульфат и сульфат фениламмония выпадают в осадок.

$$v(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{25 \cdot 1,14 \cdot 0,2}{98} = 0,058 \text{ моль}$$

$$v([\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3]\text{HSO}_4) = \frac{6,88}{191} = 0,036 \text{ моль}$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_{\text{в пробе}} = 0,036 \cdot 93 = 3,35 \text{ г};$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_{\text{в продукте синтеза}} = 3,35 \cdot 25 = 83,7 \text{ г}$$

4. Вычисление массовой доли примеси нитробензола в «сыром» продукте.

$$v(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) = 0,040 - 0,036 = 0,004 \text{ моль}$$

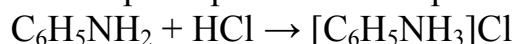
$$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_{\text{в пробе}} = 0,004 \cdot 123 = 0,492 \text{ г}$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_{\text{в продукте синтеза}} = 0,492 \cdot 25 = 12,3 \text{ г}$$

$$m(\text{«сырого» продукта синтеза}) = 83,7 + 12,3 = 96 \text{ г}$$

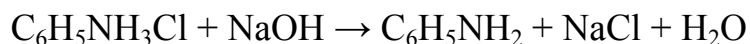
$$\omega(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) = \frac{12,3 \cdot 100\%}{96} = 12,8 \% \approx 13 \%$$

5. Для отделения анилина от примеси нитробензола может быть использована его способность реагировать с минеральными кислотами, например с соляной:



Анилин практически не растворяется в воде, но его соль – гидрохлорид анилина (хлорид фениламмония) – растворяется очень хорошо. Нитробензол нерастворим в воде и при обработке смеси с анилином раствором соляной кислоты остаётся в органическом слое.

Выделить анилин из соли можно действием концентрированного раствора щёлочи:



Система оценивания:

Уравнение реакции восстановления нитробензола сульфидом аммония (реакция Зинина) **1 балл**

▪ Перечислены другие восстановители, применяемые для получения анилина из нитробензола. В лабораторных условиях: железо, цинк или олово в присутствии соляной кислоты; алюминий или цинк в растворе щёлочи. В промышленных условиях: каталитическое гидрирование с использованием медных и никелевых катализаторов **1 балл**

Два уравнения реакций нитробензола с восстановителями по выбору **2 балла**

Уравнения реакций горения анилина и нитробензола и уравнение реакции взаимодействия анилина с серной кислотой **2 балла**

Вычисление массы чистого анилина, которую можно получить в данном синтезе **1,5 балла**

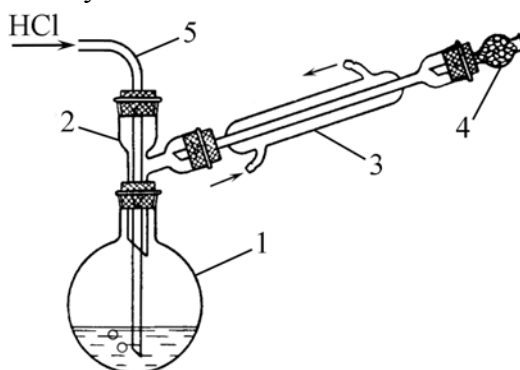
Расчёт массовой доли примеси нитробензола в продукте синтеза **1,5 балла**

Способ очистки анилина от примеси нитробензола **1 балл**

Всего за задачу – 10 баллов

6. Лабораторный органический синтез

Для синтеза вещества **В** в круглодонную колбу (1) (см. рис.) помещают безводную карбоновую кислоту **А**, приливают избыток абсолютного этилового спирта и при помощи двурогой насадки (2) присоединяют обратный холодильник (3). Верхний конец холодильника закрывают хлоркальциевой трубкой (4).



Через стеклянную трубку (5) пропускают сильную струю хлороводорода. Реакционная смесь при этом разогревается. По окончании реакции содержимое колбы (1) полностью нейтрализуют избытком охлажденного раствора карбоната натрия. Затем в делительной воронке целевой продукт синтеза **В** отделяют от водного слоя, промывают небольшим количеством воды, сушат хлористым кальцием и перегоняют.

1. Определите, какую кислоту **А** взяли для синтеза. Известно, что для полной нейтрализации 3,6 г **А** требуется раствор, содержащий 3,2 г гидроксида натрия.
2. Какое вещество **В** синтезировали в данном опыте? Известно, что **В** содержит 43,8 % кислорода по массе.
3. Напишите уравнение реакции синтеза вещества **В**.
4. С какой целью в реакционную смесь пропускают хлороводород? Предложите метод получения HCl в лаборатории.
5. Почему в данном синтезе предлагается использовать абсолютный этиловый спирт? Как его получить из спирта-ректификата?
6. С какой целью хлоркальциевую трубку (4) заполняют безводным CaCl₂?

Ответ.

1. Количество вещества гидроксида натрия:

$$n(\text{NaOH}) = \frac{3,2}{40} = 0,08 \text{ моль}$$

Если кислота одноосновная, то

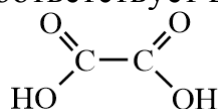
$$M(\text{кислоты}) = \frac{3,6}{0,08} = 45 \text{ г/моль}$$

Карбоновой кислоты с такой молярной массой нет.

Если кислота двухосновная, то

$$M(\text{кислоты}) = \frac{3,6}{0,08} \cdot 2 = 90 \text{ г/моль,}$$

что соответствует щавелевой кислоте (вещество **А**):



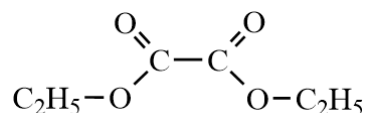
2 балла

(по 1 баллу за обоснование и вывод правильной формулы)

Можно предположить, что в задаче идёт речь о синтезе сложного эфира щавелевой кислоты. Если принять, что в молекуле эфира содержится 4 атома кислорода, то

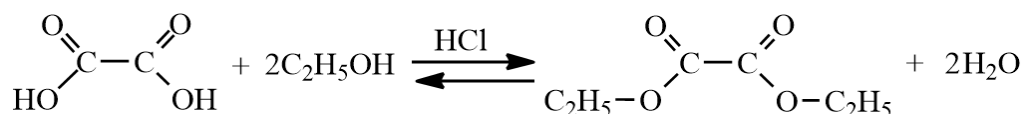
$$M(\text{эфира}) = \frac{16 \cdot 4}{0,438} = 146 \text{ г/моль}$$

Данная молярная масса соответствует диэтиловому эфиру щавелевой кислоты (диэтилоксалату), т.е. предположение верное. Таким образом, формула вещества **В**



2 балла

3.



1 балл

4. Хлороводород в данной реакции нуклеофильного замещения является кислотным катализатором.

1 балл

Хлороводород можно получить действием концентрированной серной кислоты на кристаллический хлорид натрия (или хлорид аммония):



1 балл

5. Абсолютный спирт — этиловый спирт, практически не содержащий воды.

Реакция этерификации, уравнение которой приведено в п. 3, является обратимой. Увеличение концентрации воды в реакционной смеси приводит к смещению равновесия в сторону обратного процесса, т.е. в сторону гидролиза сложного эфира. Чтобы предотвратить гидролиз и увеличить выход целевого продукта используют безводный, абсолютный спирт.

1 балл

Спирт-ректификат, получаемый перегонкой из водного раствора, содержит не менее 4 % воды по массе. Абсолютизировать спирт, т.е. удалить из него оставшуюся воду, можно, используя вещества, поглощающие H_2O , например CaO , CaH_2 , CuSO_4 (прокалённый), или перегонкой из раствора с бензолом.

1 балл

6. Безводный хлорид кальция связывает воду, образуя кристаллогидрат $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В данном синтезе он используется для поглощения паров воды, образующихся при этерификации этанола щавелевой кислотой. Также он препятствует попаданию паров H_2O в реакционную смесь из воздуха.

1 балл

Всего за задачу – 10 баллов.

Максимальная оценка за всю работу – 50 баллов. Учитываются пять решений из шести, за которые участник набрал наибольшие баллы.